

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS




**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**




**Process for the polymerisation of vinyl chloride.**

**Patent number:** EP0004884  
**Publication date:** 1979-10-31  
**Inventor:** AHRENS WILHELM DR  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
 - international: C08F14/06  
 - european: C08F14/06  
**Application number:** EP19790100938 19790329  
**Priority number(s):** DE19782817050 19780419

**Also published as:**

 EP0004884 (A)  
 DE2817050 (A)  
 EP0004884 (B)

**Cited documents:**

 DE2525586  
 DE1795046  
 DE1050062

**Abstract of EP0004884**

1. A process for the emulsion, suspension or microemulsion polymerization of vinyl chloride or mixture of vinyl chloride with up to 30% by weight, based on the monomer mixture, of other monomers which are copolymerizable with vinyl chloride, in one batch in the presence of (a) aqueous solutions of compounds of aminomonocarboxylic or aminopolycarboxylic acids and/or polyaminopolycarboxylic acids, (b) water-soluble or monomer-soluble free-radical-forming catalysts, and (c) dispersing agents, and in the presence or absence of further (d) polymerisation aids or (e) additives at temperatures of from 40 to 80 degrees C. the batch being optionally homogenized, before the polymerization is carried out, by the action of shear forces, characterized in that compounds (a) are used in amounts of from 0.05 to 1.0% by weight, based on the monomer or monomer mixture, and that the pH of the aqueous solution is adjusted to 5 or < 5 prior to homogenization or polymerization, the addition of compounds (a) during the preparation of the batch being effected at least before the vinyl chloride or monomer mixture is added.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 004 884

A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 79100938.4

(51)

Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 F 14/06

(22)

Anmeldetag: 29.03.79

(30)

Priorität: 19.04.78 DE 2817050

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.79 Patentblatt 79/22

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(71)

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: Ahrens, Wilhelm, Dr.  
Gaertnerweg 12  
D-6140 Bensheim 1(DE)

(54)

Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid.

(57)

Bei einem Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in Suspension oder Mikrosuspension wird zur Vermeidung der Bildung eines Wandbelages vorgeschlagen, wäßrige Lösungen von Verbindungen von Aminomono- oder -polycarbonsäuren bzw. Polyaminopolycarbonsäuren in Mengen von 0,05 bis 1,0 Gew.% bei einem pH-Wert von 5 oder <5 anzuwenden. Die Zugabe der wirksamen Verbindungen soll bei der Zubereitung des Polymerisationsansatzes vor der Einbringung der zu polymerisierenden Monomeren erfolgen.

Das Verfahren ist anwendbar bei Verwendung üblicher Katalysatoren, Dispergierhilfsmittel und sonstiger Polymerisationshilfsstoffe bzw. Zusatzstoffe.

EP 0 004 884 A2.

BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/033142

Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid (VC) nach dem Emulsions-, Suspensions- bzw. 5 Mikrosuspensionsverfahren, bei dem die Bildung von Wandbelägen im Polymerisationsreaktor weitestgehend verhindert wird.

Bei der Emulsions-, Suspensions- und Mikrosuspensionspolymerisation von Vinylchlorid und den damit copolymerisierbaren Monomeren bilden sich an den Wänden der Polymerisationsreaktoren Wandbeläge aus Homo- oder Copolymerisaten des Vinylchlorids, welche den Wärmedurchgang erschweren. 10 Außerdem können losgelöste Anteile dieser Wandbeläge mit dem hergestellten Produkt aus dem Reaktionsgefäß ausgetragen werden und das Polymerisat verunreinigen. 15

Es ist deshalb erforderlich, derartige Wandbeläge von Zeit zu Zeit aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen bzw. nach vollendeter Polymerisation und vor erneuter Verwendung des 20 Reaktors diesen innen zu reinigen. Dies läßt sich meist nur durch eine aufwendige Druckwasserwäsche der Wände des Reaktors erreichen.

25 Es sind daher schon verschiedentlich Vorschläge gemacht worden, durch Zusätze geeigneter Stoffe während der Poly-

Vo/DK

Do

5 Polymerisation des Vinylchlorids die Bildung von Wandbelägen zu verhindern. So ist es beispielsweise aus der DE-OS 23 13 277 bekannt, die Polymerisation des Vinylchlorids unter Verwendung bestimmter Diacylperoxide und/oder Dialkylperoxidicarbonate in Gegenwart von Wurster'schen Salzen in einem bestimmten pH-Bereich durchzuführen. Weitere Vorschläge finden sich in der DE-OS 23 57 867, in der DE-OS 22 63 181 sowie in den DE-OS 25 18 814 und 25 18 260. Die Polymerisation von Vinylchlorid in Gegenwart bestimmter Farbstoffe, wie es beispielsweise in der DE-OS 20 44 295 beschrieben ist, bringt zwar eine Verminderung der Wandbelagsbildung, jedoch geht diese einher mit einer Verfärbung der Polymerisate, die in manchen Fällen unerwünscht sein wird.

15 Ferner ist es aus den deutschen Patentanmeldungen P 26 34 784 und P 27 34 881 bekannt, die Polymerisation von Vinylchlorid in Gegenwart von Polymerverbindungen durchzuführen, die Phosphonsäuregruppen in der Seitenkette enthalten bzw. niedermolekulare, Phosphonsäuregruppen enthaltende Verbindungen, als Wandbelagverhinderer zu verwenden.

25 Es sind auch eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von VC-Polymerisaten bekannt, bei denen bestimmte organische Komplexbildner vom Typ der Aminopolycarbonsäuren bzw. der Polyaminopolycarbonsäuren zur Anwendung gelangen. So ist z.B. in der DE-AS 21 25 586 ein Verfahren zur Herstellung von VC-Polymerisaten beschrieben, wobei in Gegenwart von organischen Komplexbildnern in Mengen von 1 bis 20 ppm, bezogen auf das zu polymerisierende Monomere, polymerisiert wird. Diese Komplexbildner oder deren Salze bewirken in dem genannten Mengenbereich eine Erniedrigung der Viskosität der aus den VC-Polymerisaten zubereiteten Plastisole.

35 Ebenfalls für die Herstellung von für Plastisole geeignetem PVC ist die Verwendung von Aminopolycarbonsäuren

(Nitrilotriessigsäure) und den Polyaminopolycarbonsäuren (Äthylendiamintetraessigsäure) und deren Salzen oder alternativ von Zuckern, wie Rohr- oder Fruchtzucker oder Mannose sowie Glycerin, Glykosen etc. in der US-PS 3 179 646 beschrieben. Durch Zugabe der vorstehend genannten Verbindungen läßt sich nach den Angaben in der zitierten PS bei Abwesenheit von üblichen Dispergierhilfsstoffen, wie Methylcellulose (vgl. Beispiel 11) ein Plastisol der gewünschten Korngröße herstellen, das keine in Wasser lösliche Verunreinigungen mehr aufweist.

In der DE-OS 17 95 046, die auf die Anmelderin der vorstehend zitierten US-PS zurückgeht, ist es beschrieben, während der Polymerisation von Vinylchlorid zur Verhinderung der Ansammlung von Polymerisat an den Reaktorwänden eine wäßrige Lösung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Aminopolycarbonsäuren oder Polyaminopolycarbonsäuren zu verwenden. Es wird in der zitierten DT-OS auf Seite 6, letzter Absatz und Seite 7, erster Absatz, ausgeführt, daß die Verwendung von Äthylendiamin-N,N'-tetraessigsäure unter den von der Anmelderin beschriebenen Versuchsbedingungen einen übermäßig starken Wandbelag ergab.

Aus der US-PS 3 125 557 schließlich ist es bekannt, bei der Polymerisation von Vinylchlorid Aminopolyessigsäure oder deren Verbindungen in Mengen von 0,005 bis 300 ppm zu verwenden, um die Farbe bzw. die Farbstabilität des Polymerisats zu verbessern.

Nach den in der zitierten DE-OS 17 95 046 beschriebenen negativen Resultaten bezüglich der Wandbelagsverhinderung von Äthylendiamintetraessigsäure war es nicht zu erwarten gewesen, daß die Anwendung der Verbindungen von Aminomono- oder Polycarbonsäuren oder von Polyaminopolycarbonsäuren bzw. deren Gemische in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 5

oder unterhalb von 5 generell für alle bekannten Polymeri-  
sationstechniken des Vinylchlorids (Emulsions-Suspensions-  
Mikrosuspensions-Verfahren) zu einem Ergebnis in Bezug auf  
die Wandbelagsverhinderung führen würde, insbesondere wenn  
5 man berücksichtigt, daß aus den anderen bekannten Patent-  
schriften, z.B. US-PS 3 125 557, lediglich Beispiele enthal-  
ten sind, bei denen die Salze der Komplexbildner in Mengen  
bis zu höchstens 200 ppm, bezogen auf das Monomere, zur An-  
wendung gelangen, oder, wie im Beispiel der US-PS 3 179 646  
10 ausgeführt, das Mikrosuspensionsverfahren zur Herstellung  
von PVC in Abwesenheit von üblichen Dispergierhilfsmitteln,  
wie Methylcellulose erfolgen muß.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von  
15 VC oder Mischungen von VC mit bis zu 30 Gew.%, bezogen auf  
die Monomerenmischung, an anderen, mit VC copolymerisierba-  
ren Monomeren in einem Polymerisationsansatz in Gegenwart  
von

- 20 a) wäßrigen Lösungen von Verbindungen von Aminomono-  
oder -polycarbonsäuren und/oder Polyaminopolycarbon-  
säuren,
- 25 b) wasser- oder monomerlöslicher, in Radikale zerfallen-  
der Katalysatoren, sowie
- c) Dispergierhilfsmitteln und
- 30 gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren
- d) Polymerisationshilfsstoffen oder
- e) Zusatzstoffen

35 bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 80°C und wobei man

den Polymerisationsansatz gegebenenfalls vor Durchführung der Polymerisation durch Einwirkung von Scherkräften homogenisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen a) in Mengen von 0,05 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf das Monomere oder das Monomerengemisch, anwendet und daß man in der wäßrigen Lösung vor der Homogenisierung oder der Polymerisation einen pH-Wert von 5 oder  $< 5$  einstellt, und wobei die Zugabe der Verbindungen a) bei der Zubereitung des Polymerisationsansatzes zumindest vor der Zugabe des VC oder des Monomerengemisches erfolgt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können Vinylchlorid allein oder Mischungen von Vinylchlorid mit anderen, mit Vinylchlorid copolymerisierbaren Monomeren, eingesetzt werden. Dabei können die Monomerenmischungen bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.%, bezogen auf die Monomerenmischung, der anderen Comonomeren enthalten. Beispiele für mit Vinylchlorid copolymerisierbare Monomere sind: Vinylidenchlorid, Vinylester, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Vinyläther, Acrylester, Acrylnitril oder Olefine, wie Äthylen oder Propylen, ungesättigte Dicarbonsäuren, gegebenenfalls teilweise oder ganz verestert, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäuremonomethylester oder Maleinsäuredibutylester u.dgl.

Der Polymerisationsansatz umfaßt Wasser, sowie alle Zusatzstoffe, wie die erfindungsgemäß anzuwendenden Verbindungen von Aminomono- oder -polycarbonsäuren oder Polyaminopolycarbonsäuren, die Dispergierhilfsmittel, die Katalysatoren, sowie gegebenenfalls die weiteren Polymerisationshilfsstoffe, wie Regler oder Kettenverzweiger oder die Zusatzstoffe, wie Gleitmittel, Stabilisatoren u.dgl., sowie die zu polymerisierenden Monomeren bzw. das Monomerengemisch. Die Zubereitung des Polymerisationsansatzes erfolgt dabei in der Regel in der Weise, daß zunächst das Wasser vorgegeben



wird und durch Zugabe der Verbindungen a) ein pH-Wert von 5 oder kleiner als 5 eingestellt wird. Falls anstelle der freien Säuren Salze eingesetzt werden, muß durch Verwendung einer entsprechenden Menge von verdünnten Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u.dgl. der pH entsprechend eingestellt werden. Danach erfolgt die Zugabe der Dispergierhilfsmittel, woran sich die Starterzugabe anschließt. Schließlich wird das Monomere bzw. das Monomeren-  
gemisch zu den vorhandenen Ingredienzien zugegeben. Die Zugabe der weiteren Polymerisationshilfsstoffe d) bzw. der Zusatzstoffe e) erfolgt, falls dies vorgesehen ist, vor der Zugabe des(r) Monomeren.

Die freien (a) Aminomono- oder -polycarbonsäuren bzw. Polyaminopolycarbonsäuren bzw. deren Salze, die für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich sind, werden in Mengen von 0,05 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf das Monomere bzw. auf das Monomeregemisch, angewendet. Insbesondere werden Mengen von 0,08 bis 0,5 %, und bevorzugt solche von 0,1 bis 0,3 % angewendet. Die vorstehend genannten Bereiche gelten sowohl für die Aminomono- oder -polycarbonsäuren oder die Polyaminopolycarbonsäuren als auch für die Gemische aus beiden Verbindungsklassen.

Als Katalysatoren (b) kommen je nach dem anzuwendenden Verfahren wasser- oder monomerlösliche, in Radikale zerfallende Katalysatoren in Betracht. Es können dabei die üblichen, monomerlöslichen Initiatoren, wie organische Peroxide, Perester, Peroxidcarbonate, in üblichen und bekannten Mengen alleine oder in Mischungen von 2 oder mehr der vorstehend genannten Bestandteile verwendet werden. Die angewendeten Mengen liegen daher im Bereich von 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise werden Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren oder das Monomeregemisch, angewendet. Als wasserlösliche Katalysatoren wer-

den beispielsweise die Persulfate, die Hydroperoxide und die Persäuren in bekannten Mengen, angewendet.

5 Als Dispergierhilfsmittel (c) können die üblicherweise wasserlöslichen Dispergierhilfsmittel verwendet werden. Als wasserlösliche Dispergierhilfsmittel kommen die Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Seifen oder Salze der Dialkylsulfobernsteinsäure in Mengen von 0,3 bis 3,0, bezogen auf das Monomere bzw. das Monomerengemisch in Betracht. Diese können dabei jeweils einzeln oder in Mischung von 2 oder mehreren eingesetzt werden.

15 Ferner kommen je nach dem anzuwendenden Verfahren folgende Suspensionshilfsmittel bzw. Schutzkolloide in üblichen Mengen in Betracht: Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Celluloseäther, wie Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose, sowie die Carboxymethylcellulose, ferner Polyvinylpyrrolidon oder Gelatine. Diese Schutz-  
20 kolloide können einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Sie lassen sich auch mit den vorstehend genannten Dispergierhilfsmitteln kombiniert anwenden.

25 Als Polymerisationshilfsstoffe (d) kommen gegebenenfalls die üblichen Molekulargewichtsregler, wie aliphatische Aldehyde, Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Di- und Trichloräthylen, Chloroform und die Mercaptane in üblichen Mengen in Frage.

30 Als Zusatzstoffe (e) können gegebenenfalls die üblichen Gleitmittel und Stabilisatoren in üblichen Mengen angewendet werden.

35 Die Polymerisation kann in einem Temperaturbereich von 40 bis 80°C durchgeführt werden, insbesondere wird im Bereich

zwischen 45 und 80°C polymerisiert. Je nach dem Verfahren (Emulsion, Suspension bzw. Mikrosuspension) und auch unter Berücksichtigung der verschiedenen Hilfsmittel (Molekulargewichtsregler oder Zusatzstoffe, Katalysator etc.) wird die Temperatur in dem vorstehend genannten Bereich oder sogar darüber bzw. etwas darunter nach den dem Fachmann bekannten Kriterien festgelegt bzw. ausgewählt, wobei auch die Anforderungen, die an das Produkt gestellt werden, mitberücksichtigt werden.

10

Die Durchführung der Polymerisation nach vorheriger Homogenisierung des Polymerisationsansatzes (Mikrosuspensionsverfahren) erfolgt nach dem in der DE-AS 10 50 062 oder dem in der DE-AS 21 25 586 beschriebenen Verfahren. Dabei wird zunächst unter Anwendung von Scherkräften eine feinteilige Monomerenemulsion mit einer Tröpfchengröße im Bereich von etwa 0,1 bis 2  $\mu$  hergestellt und anschließend die eigentliche Polymerisation durchgeführt. Für die Abfuhr der Reaktionswärme bei der Mikrosuspensionspolymerisation können dabei selbstverständlich die vorgeschlagenen Lösungen für die Abfuhr der Reaktionswärme berücksichtigt werden (Siedekühlung, vgl. z.B. DE-AS 21 17 364 oder die Verwendung bestimmter Starterkombinationen von langsam und schnell zerfallenden Startern, vgl. DE-AS 21 39 680).

25

Das Verhältnis von Monomermenge : Wasser in der Emulsion oder Suspension liegt üblicherweise im Bereich von 0,4 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise im Bereich von 0,6 : 1 bis 1,5 : 1. Die vorstehend genannten Bereiche gelten auch für die Anwendung von Monomerenmischungen.

30

Die Polymerisation kann sowohl in Stahlreaktoren ausgeführt, die mit V2A-Stahl bzw. V4A-Stählen ausgekleidet sind, als auch in emaillierten Reaktoren durchgeführt werden.

35

Bezüglich des anzuwendenden Druckes ist festzuhalten, daß sich hieraus ergibt, daß die Reaktion in der Regel in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt wird. Der Gesamtdruck ergibt sich durch Addition der Partialdrucke des Wassers und der Monomeren sowie gegebenenfalls anwesender Inerter. In der Regel wird das Verfahren daher bei Drucken von oberhalb 1 bar durchgeführt, wobei der Anfangsdruck in der Regel höher ist als der Enddruck, d.h. als der Druck, bei dem die Polymerisation schon zu einem Umsatz von bis zu 80 bzw. 90 % erfolgt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei jeweils die dem Fachmann bekannten Regeleinrichtungen für die Abfuhr der Reaktionswärme benutzt werden können.

Wesentlich für die Wandbelagsverhinderung bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Zusatz von Aminomono- oder -polycarbonsäuren oder Polyaminopolycarbonsäuren oder Mischungen dieser Verbindungsklassen. Diese Verbindungen sollten zumindest vor Zugabe des oder der Monomeren zu dem Polymerisationsansatz anwesend sein und auf den erforderlichen pH-Wert eingestellt werden. Wie bereits ausgeführt, ist es wesentlich, daß diese Verbindungen bei einem pH-Wert von 5 oder  $< 5$ , insbesondere  $< 4,0$ , angewendet werden. Der pH-Wert im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jeweils bezogen auf die wäßrige Phase.

Als Aminomono- oder -polycarbonsäuren kommen die freien Säuren oder die Salze von Verbindungen der Struktur  $R_n N(R'-COOH)_{3-n}$  in Betracht. n steht dabei für Zahlenwerte von 0, 1 oder 2. R kann sein: Hydroxyalkyl, z.B.  $HOC_2H_4-$ , Aminoalkyl, z.B.  $NH_2-CH_2$  oder  $NH_2C_2H_4$ . R' kann sein: Alkylen, z.B. Alkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen, die gegebenenfalls substituiert sein können. Bevorzugt wird

Nitrilotriessigsäure (NTA) als Aminopolycarbonsäure verwendet. Falls die Salze angewendet werden, sind die der Alkalien, insbesondere des Na, und der Erdalkalien, insbesondere des Calciums, bevorzugt.

5

Als Polyaminopolycarbonsäuren kommen die freien Säuren oder die Salze von Verbindungen der Struktur

$(\text{HOOCR}')_{3-n}(\text{R})_{n-1}\text{-N-(R'')-N(R)}_{n-1}(\text{R}'\text{COOH})_{3-n}$  in Betracht,

wobei  $n$  die Zahlenwerte 1 oder 2 annehmen kann und  $\text{R}$ , sowie

10

$\text{R}'$  die vorstehend genannte Bedeutung haben können.  $\text{R}''$  kann bedeuten: Alkylen- oder mit  $\text{OH-}$  bzw.  $\text{NH}_2$ -Gruppen substituierte Alkylengruppen mit z.B. 1 bis 6 C-Atomen, sowie Cyclo-

alkylen, z.B. Cyclohexylen oder dessen höhere Homologe mit bis zu 8 C-Atomen, die ihrerseits wieder substituiert sein

15

können. Insbesondere werden die Äthylendiamintetraessigsäure (ADTA) und die Diäthylen-triamin-pentaessigsäure sowie die Cyclohexylen-(1,2)-dinitrilo-tetraessigsäure aus dieser Gruppe angewendet. Falls die Salze angewendet werden,

sind die der Alkalien, insbesondere des Na, und der

20

Erdalkalien, insbesondere des Calciums, bevorzugt.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß die Wandbelagsbildung weitestgehend vermieden wird. Es wird dadurch möglich, in einem bestimmten Polymerisationsansatz

25 die Reaktion praktisch beliebig oft hintereinander in dem gleichen Reaktor durchzuführen, ohne daß dieser gereinigt werden muß. Die Beurteilung der Wandbelagsbildung in den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsversuchen erfolgt nach dem folgenden Prinzip:

30

Der Wandbelag, der sich bei Verwendung des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA-Tetra-Na-Salz, vgl. Versuch 7 in der Tabelle) gemäß der Lehre der

DE-OS 17 95 046 ergab, wird mit der Zahl 100 bewertet. In

35

den folgenden Beispielen, die das erfindungsgemäße Verfah-

ren näher erläutern, und in weiteren Vergleichsversuchen wurde stets auf diesen Wert 100 bezogen, d.g. niedrigere Zahlenwerte bedeuten geringeren Wandbelag. Es wurde stellvertretend das diskontinuierliche Suspensionspolymerisationsverfahren gewählt, um die erfindungsgemäße Lehre zu verdeutlichen. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, falls nichts anderes vermerkt ist, auf das Gewicht.

#### 10 Beispiel 1

In einem Polymerisationsautoklaven mit einem Fassungsvermögen von  $2 \text{ m}^3$ , der mit einer polierten Innenausstattung aus V2A-Stahl und einem Impeller-Rührer versehen ist, wurden 945 kg vollentsalztes Wasser eingefüllt; dazu wurden 1,1 kg, entsprechend 0,2 %, bezogen auf VC, Diäthylentriaminpentaessigsäure gegeben. Zu dieser Lösung, die einen pH-Wert von 2,4 aufwies, gibt man 389 g, entsprechend 0,075 %, bezogen auf VC, eines teilverseiften Polyvinylacetats mit einem Verseifungsgrad von 75 Mol% und einer Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung von 5 mPa.s (bei  $20^\circ\text{C}$ ), sowie 139 g einer Methylcellulose mit einem Methoxylgehalt von 28 % und einer Viskosität der 2%igen wässrigen Lösung von 50 mPa.s (bei  $20^\circ\text{C}$ ) entsprechend 0,025 %, bezogen auf VC und 333 g t-Butylperneodecanoat. Der Autoklav wird verschlossen und durch Aufpressen von 10 bar Stickstoff auf seine Dichtheit überprüft. Nach dem Entspannen gibt man 555 kg Vinylchlorid in den Autoklaven und erwärmt auf  $53^\circ\text{C}$ . Dabei stieg der Druck auf 9 bar an. Nach ca. 5 Stunden war der Druck von ursprünglich 9 bar um 2 bar unter den konstanten Höchstdruck gefallen; nach dieser Zeit wurde die Polymerisation durch Abkühlen abgebrochen und der Autoklav nach Entfernung des restlichen nichtumgesetzten Vinylchlorids entleert.

Die Belagsbildung an den Kesselinnenflächen und an den Einbauten des Kessels wurde nach folgenden Kriterien beurteilt. Der Belag wird nach Dicke und Entfernbareit mit den Noten 1 bis 10 beurteilt, wobei 1 keine Belagsbildung wiedergibt und die Note 10 einen Belag üblicher Dicke darstellt, der mit einem PVC-Schaber nicht entfernbar ist. Die Dicken werden dabei mit folgenden Faktoren unterschiedlich gewichtet:

	Obere Reaktorwandhälfte = Faktor 4
10	Unter Reaktorwandhälfte = Faktor 3
	Boden = Faktor 3

Die Summe dieser drei Wichtungen ergibt maximal die Zahl 10. Wird diese Zahl 10 mit den Faktoren 1 bis 10 entsprechend der Dicke und Entfernbareit des Belages multipliziert, so ergeben sich Punktzahlen von 10 bis 100, wobei als beste Punktzahl die Zahl 10 erreichbar ist. Im vorliegenden Beispiel ergab sich bei einmaliger Benutzung des Reaktors eine Beurteilung von 10 Punkten, d.h. es hatte sich kein Belag gebildet. Nach vier weiteren Versuchen, die unter denselben Bedingungen durchgeführt wurden, ergab sich für die Belagsbildung eine Bewertung von 21 Punkten.

#### Beispiele 2 bis 6

In der vorstehend beschriebenen Versuchsanordnung und mit Ausnahme der nachfolgend beschriebenen Abänderungen wurde der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wiederholt. Die gewählte Reaktionstemperatur, der pH-Wert des Polymerisationsansatzes vor Zugabe des Monomeren, sowie die Menge und die Art des Zusatzes an Wandbelagverhinderer sind in der nachfolgenden Tabelle genannt. In der Tabelle sind auch die Werte für Beispiel 1 mit aufgeführt. Für alle Versuche ist in der Tabelle die Bewertung des Wandbelages in Abhängig-

keit von der Zahl der Versuche (1 bzw. 5 Versuche) aufgeführt.

5 Außerdem sind in der Tabelle die Ergebnisse von Vergleichsversuchen aufgenommen worden. Versuch 7 beschreibt den Stand der Technik, wie er sich aus der DE-OS 17 95 046 ergibt. Versuch 9 repräsentiert den Stand der Technik gemäß US-PS 3 125 557, Beispiel 2, Teil B, jedoch mit der Besonderheit, daß der in der zitierten Anmeldung genannte  
10 Höchstbetrag von 300 ppm an organischem Komplexbildner verwendet wurde. Versuch 9 schließlich repräsentiert den Stand der Technik, wie er bei der Abfassung von Versuch 7 geschildert wurde. Versuch 10 wurde in Abwesenheit von Amino-  
15 mono- bzw. -polycarbonsäuren bzw. Polyaminopolycarbonsäuren durchgeführt.

Der Vergleich der in der Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigt, daß sowohl die Menge (vgl. Versuch 8) als auch die Bedingung "Einhaltung des pH-Wertes" auf Werte von 5 oder  
20 < 5 gleichzeitig erfüllt sein müssen, wenn eine Effektivität der Zusätze bezüglich ihrer Wirkung als Wandbelagsverhinderer gegeben sein soll.

25

30

35



Tabelle

Versuch Nr.	Art des Zusatzes	Menge	pH-Wert	T °C	Wandbelag nach Versuchen 1	5
1	Diäthylentriaminpentaessigsäure	0,20	2,4	53	10	21
2	EDTA	0,15	2,6		20	
3	NTA	0,20	2,2		-	22
4	NTA	0,10	2,8		-	30
5	Cyclohexylen-(1,2)- dinitrilotetraessigsäure	0,20	2,8		20	-
6	TriNa-Salz von 3 mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> angesäuert	0,20	3,0		-	22
7	EDTA-TetraNa-Salz	0,20	10,8		100	-
8	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -EDTA	0,03	5,0		70	-
9	NTA-TriNa-Salz	0,20	10,6		90	-
10	-	-	7,0		128	-

Patentanspruch

Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid oder Mischun-  
gen von Vinylchlorid mit bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die  
5 Monomerenmischung an anderen, mit Vinylchlorid copolymeri-  
sierbaren Monomeren in einem Polymerisationsansatz in Gegen-  
wart von

- 10 a) wäßrigen Lösungen von Verbindungen von Aminomono- oder  
-polycarbonsäuren und/oder Polyaminopolycarbonsäuren,
- b) wasser- oder monomerlöslichen, in Radikale zerfallen-  
dem Katalysatoren, sowie
- 15 c) Dispergierhilfsmitteln und  
gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren
- d) Polymerisationshilfsstoffen oder
- 20 e) Zusatzstoffen

bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 80°C und wobei man  
den Polymerisationsansatz gegebenenfalls vor Durchführung  
25 der Polymerisation durch Einwirkung von Scherkräften homo-  
genisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen  
a) in Mengen von 0,05 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf das Mono-  
mere oder das Monomerengemisch, anwendet und daß man in der  
wäßrigen Lösung vor der Homogenisierung oder der Polymeri-  
30 sation einen pH-Wert von 5 oder < 5 einstellt, und wobei  
die Zugabe der Verbindungen a) bei der Zubereitung des Poly-  
merisationsansatzes zumindest vor der Zugabe des Vinyl-  
chlorids oder des Monomerengemisches erfolgt.

20



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 004 884**  
**A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79100938.4

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 F 14/06

(22) Anmeldetag: 29.03.79

(30) Priorität: 19.04.78 DE 2817050

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.10.79 Patentblatt 79/22

(68) Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 28.11.79

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Ahrens, Wilhelm, Dr.  
Gaertnerweg 12  
D-6140 Bensheim 1(DE)

(54) Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid.

(57) Bei einem Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in Suspension oder Mikrosuspension wird zur Vermeidung der Bildung eines Wandbelages vorgeschlagen, wäßrige Lösungen von Verbindungen von Aminomono- oder -polycarbonsäuren bzw. Polyaminopolycarbonsäuren in Mengen von 0,05 bis 1,0 Gew.% bei einem pH-Wert von 5 oder <5 anzuwenden. Die Zugabe der wirksamen Verbindungen soll bei der Zubereitung des Polymerisationsansatzes vor der Einbringung der zu polymerisierenden Monomeren erfolgen. Das Verfahren ist anwendbar bei Verwendung üblicher Katalysatoren, Dispergierhilfsmittel und sonstiger Polymerisationshilfsstoffe bzw. Zusatzstoffe.

EP 0 004 884 A3



0004884  
Number of Pages

Number of Agents

EP 79 10 0938

EPA form 1503.1 06.78